

Selectively herbicidal pyrazole derivs. - which are active against perennial weeds, e.g., flat stage and non-phytotoxic to rice

Patent Assignee: NISSAN CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 59122472	A	19840714	JP 82229164	A	19821229	198434	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 82229164 A (19821229)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 59122472	A		14		

Abstract:

JP 59122472 A

Pyrazole derivs. of formula (I) are novel. R is H or lower alkyl; X is halogen, lower alkyl, nitro, phenyl, lower alkoxy or trifluoromethyl; m is 1-3; when m is 2 or 3, each X may be identical or different; Y is halogen, lower alkyl, lower alkenyl, lower alkoxy, nitro, lower haloalkoxy or lower haloalkyl; n is 0 or 1-3; when n is 2 or 3, each Y is identical or different.

Prepn. of (I) comprises reacting cpd. of formula (II) with cpd. of formula (III) (where Hal is halogen). Selective herbicide contg. (I) as active component (I) is also claimed.

Reaction is carried out in presence of acid binder such as pyridine, triethylamine, dimethylaniline, etc. (I) is used at 0.025-10 kg per ha.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4064926



OK

20

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59—122472

⑩ Int. Cl.³
 C 07 D 231/20
 A 01 N 43/56

識別記号 廷内整理番号
 7133—4C
 7215—4H

⑪ 公開 昭和59年(1984)7月14日
 発明の数 3
 審査請求 未請求

(全14頁)

⑤ ピラゾール誘導体、その製造方法および該誘導体を含有する選択性除草剤

学工業株式会社中央研究所内
 猪飼隆

② 特願 昭57—229164

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡
 1470日産化学工業株式会社生物

② 出願 昭57(1982)12月29日

化学生物研究所内

② 発明者 田中規生

繩巻勤

船橋市坪井町722番地1日産化
 学工業株式会社中央研究所内

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡
 1470日産化学工業株式会社先物

② 発明者 谷口政和

化学生物研究所内

船橋市坪井町722番地1日産化
 学工業株式会社中央研究所内

日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目
 7番地1

② 発明者 馬場正紀

船橋市坪井町722番地1日産化

最終頁に続く

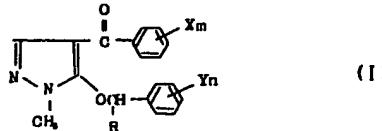
明細書

1. 発明の名称

ピラゾール誘導体、その製造方法および該誘導体を含有する選択性除草剤

2. 特許請求の範囲

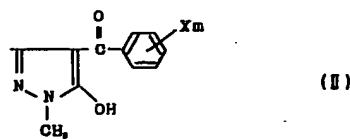
(1) 一般式(I) :



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子、低級アルキル基、ニトロ基、フェニル基、低級アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表わし、nは1～3の整数を示す。mが2または3の場合にはXは同一または相異なってもよい。Yはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級ハロアルコキシ基または低級ハロアルキル基を表わし、nは0～3の整数を

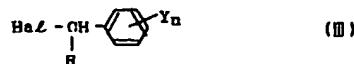
示す。nが2または3の場合にはXは同一または相異なってもよい。)

(2) 次式(II) :



で表わされる化合物と、

一般式(III) :

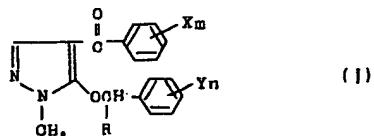


(式中、BaLはハロゲン原子を表わし、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子、低級アルキル基、ニトロ基、フェニル基、低級アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表わし、nは1～3の整数を示す。mが2または3の場合にはXは同一または相異なってもよい。)

Yはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルコキシ基、ニトロ

基、低級ハロアルコキシ基、または低級ハロアルキル基を表わし、 α は0～3の整数を示す。 α が2または3の場合は γ は同一または相異なってもよい。)

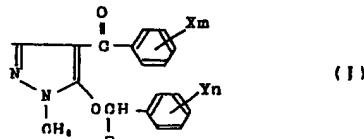
で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(I)：



(式中、R、X_m、X_n、 α 、 β は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされるピラゾール誘導体の製造方法。

(3) 一般式(I)：



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基

- 3 -

(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を γ はハロゲン原子、低級アルキル基、ニトロ基、フェニル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基を表わし、 α は1～3の整数を示す。 α が2または3の場合は γ は同一または相異なってもよい。)

γ はハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級ハロアルコキシ基、または低級ハロアルキル基を表わし、 α は0～3の整数を示す。 α が2または3の場合は γ は同一または相異なってもよい。)

で表わされる新規ピラゾール誘導体、その製造方法、および該誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有する選択性除草剤に関するものである。

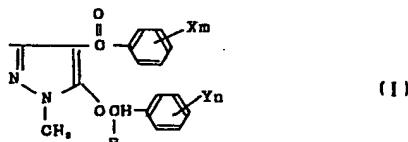
上記一般式(I)で表わされるピラゾール誘導体(以下、本発明化合物といふ。)は、除草剤有効成分化合物として有用で、雑草を白化せしめ枯死に至らしめる特徴を有し、特に從来水田に

を、 γ はハロゲン原子、低級アルキル基、ニトロ基、フェニル基、低級アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表わし、 α は1～3の整数を示す。 α が2または3の場合は γ は同一または相異なってもよい。)

で表わされるピラゾール誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする選択性除草剤。

3 発明の詳細な説明

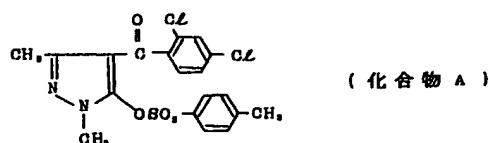
本発明は一般式(I)：



- 4 -

おける難防除雑草に対しても、極めて少量施用で強力な殺草力を有している。

従来、ピラゾール誘導体としては、数多くの化合物が知られており、これらの中すでに水田用除草剤として実用化され、市販されているものとして、下記構造式で表わされるピラゾレート(一般名)がある。



一方、ピラゾール誘導体以外でも、水田用除草剤として数多くの除草剤が実用化されており、単剤または混合剤として一般に広く使用されている。しかしながら、水田で発生する多年生雑草は一般に生長が旺盛であり、また発生期間も長く防除に困難をきわめており、一年生雑草に有効な除草剤は数多いが、多年生雑草に卓効を示す除草剤は、ほとんどないのが現状である。

- 5 -

-512-

- 6 -

また、最近の水稻栽培は、機械化の導入、移植時期の早期化などの要因により、雑草の発生には好適な条件となっており、1回の除草剤処理だけでは、一年生雑草および多年生雑草を完全に防除することを期待することは難しい状況となっている。

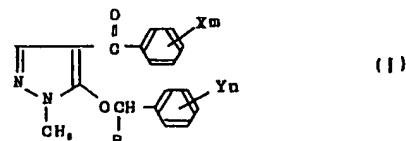
近年、水稻栽培において田植前後の時期に1回の薬剤散布で全雑草を完全に防除する試みが種々の単剤または混合剤でなされているが、除草効果は極めて不充分であり、したがって無理に1回だけの処理で効果を得る場合には単位面積当たりの投下薬量は多量を費すこととなる。

このような上記の問題を解決するために、極めて低薬量で、且つ広範囲の雑草に有効な一回処理用除草剤の出現が待望されているのが現状である。

本発明者らは、種々検討を重ねてきた結果、広範囲の雑草に効力を示し、更にこれらの雑草のなかでも、従来特に防除が困難であり有効な除草剤が皆無に近かったミズガヤツリ、クログワ

イなどの多年生雑草に著しく効力の高い本発明化合物を見出し、本発明を完成するに至った。また、本発明化合物は、水稻に対する薬害が全くなく安全に使用できるという効果も有するものである。

本発明化合物は前記の如く一般式 (I) :



(式中、R、X、Y、n、およびnは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされるピラゾール誘導体であり、この化学構造上の特徴点はピラゾール環の3位が水素原子であることおよび5位が種々の置換基によって置換されてもよいベンジルオキシ基であることである。

従来、除草活性を有するピラゾール誘導体としては、いくつかの化合物が知られており、例え

- 7 -

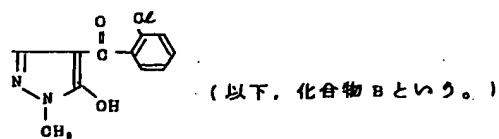
- 8 -

ば特公昭54-36648号および特開昭54-41872号公報には4-ベンゾイル誘導体が除草剤として有用であることが記載されている。

これらのピラゾール誘導体として実用化され、市販されているものは前記の化合物Aで示されるピラゾレート(一般名)のみである。

上記の特開昭54-41872号公報に記載されているピラゾール誘導体は、上記式(I)で表わされる化合物のピラゾール環の3位がすべてOH基またはOF₂基のみである。

また、上記の特公昭54-36648号公報に記載されているピラゾール誘導体は、上記式(I)で表わされる化合物のピラゾール環の3位がほとんど低級アルキル基であり、5位の置換基がOH、SH、その塩または特定の有機酸とのエステルである。このなかで、3位が水素原子である場合は下記に示す如く、一例のみが実施例として具体的に記載されているだけである。



(以下、化合物Bという。)

しかし、この化合物Bは、上記の特公昭54-36648号公報の生物試験データの記載からも明らかに如く市販の前記化合物Aに比べても除草活性が劣っている。本発明者らは、本発明化合物と、前記の化合物Aおよび化合物Bと比較試験を行なったところ、本発明化合物がはるかに優れた除草活性を有していることを確認した。

従来より数多くのピラゾール誘導体が合成され除草活性試験が行なわれていたにもかかわらずピラゾール環の3位が水素原子である化合物は前記の化合物Bのみであった。

その理由は、3位にアルキル等の置換基を有する化合物(3位アルキル誘導体)は、合成が比較的容易であるが、3位が水素原子の場

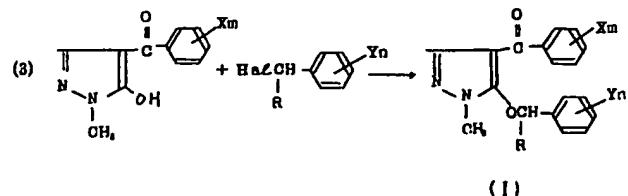
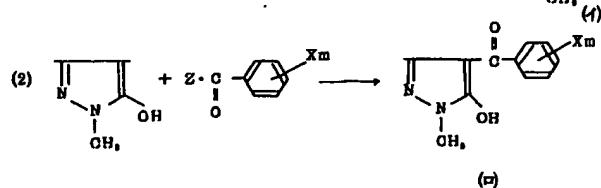
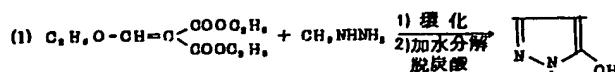
- 9 -

-513-

- 10 -

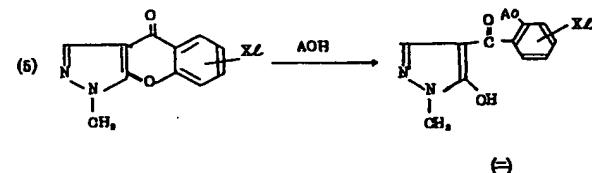
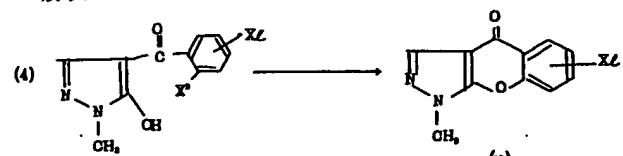
合にはその合成が非常に困難であったことおよび3-位アルキル誘導体に比べて除草活性が低く実用性に乏しいことによると考えられていた。本発明者らは、ピラゾール環の3-位が水素原子である化合物について、種々検討した結果、容易に合成し得る方法を見出し、更に5-位の置換部分についても、各種検討した結果前記一般式(I)で表わされる本発明化合物が格別に強力な殺草力を有し、更に水稻に対する安全性も高く、水稻用除草剤として極めてすぐれた性質を有することを見出した。

次に、本発明化合物は、下記の反応式に従って容易に合成できる。



(式中、Zはハロゲン原子または水酸基を、Halはハロゲン原子を表わし、R、X、Y、m、nは前記と同じ意味を表わす。)

更に一部の化合物は以下に示すような別途の合成法によっても製造される。



- 11 -

- 12 -

(式中、Xmはハロゲン原子またはニトロ基を、nは0~2の整数、Aは低級アルキル基を、Xは前記と同じ意味を表わす。)

反応式(4)、(5)に従って合成された中間体(6)は反応式(3)によって一般式(I)で示される化合物に誘導される。

反応式(1)はエトキシメチレンマロン酸ジエステルとメチルヒドラジンを原料として、4-カルボエトキシ-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールを合成し、次いで加水分解-脱炭酸反応を行なって5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールを得る反応を示す。

本発明化合物の中間体(6)は、化合物(4)を原料として反応式(2)に従って合成することができる。一例をあげれば化合物(4)を脱ハロゲン化水素剤(望ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジン)の存在下、反応に不活性な溶媒中で、種々のベンゾイルクロライドと反応させエステルとし、これを転位させて化合物(6)を得る。

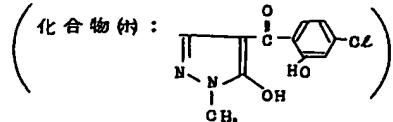
エステル化反応の溶媒としては、例えばジオキサン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等を单一で用いることができるのももちろんあるが、例えば水-トルエン、水-クロロホルム等の二相系も利用することができる。

ベンゾイル部分の2位にアルコキシ基をもつ中間体(6)は反応式(4)、(5)に従っても合成できる。例えば4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾールからは適当な溶媒(例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、ベンゼン、トルエン)と適当な脱炭酸剤(例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジン)の組み合わせで容易に閉環化合物(6)を得ることができる。

なお、その際反応温度は使われる溶媒の沸点または、100°C前後に設定されることが好ましい。

この閉環化合物(6)は適当なアルコールを溶媒と

し、塩基（主として苛性ソーダ、苛性カリ）の存在下60～70℃に数時間加熱することにより開環させて目的物(II)を得ることができる。更にこの目的物(II)は化合物(IV)を一旦苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液と加熱することによって化合物(III)とし、



これにアルキルハライドを作用させることによっても合成することができる。

反応式(3)は中間体(IV)と適当なフェニルアルキルハライドを縮合させて本発明化合物(I)を得る反応を示す。

この反応は反応に不活性な溶媒（例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハログン化炭化水

素類、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等を单一、もしくは混合して用いることができる。I中で脱ハログン化水素剤（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類、ビリジン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン等の有機塩基類があげられる。Iの存在下で行なうことが望ましい。反応温度は室温から用いられる溶媒の沸点の間で可能であるが、溶媒の沸点に設定することが操作上もっとも有利である。反応式(3)に示す縮合反応を上記諸条件を考慮した適当な条件下で行なえば、本発明化合物(I)を確めて良好な収率で得ることができる。

本発明化合物(I)を得る方法を次の実施例によって具体的に示す。但し、これらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1 1-メチル-5-ヒドロキシピラゾールの合成

エタノール150ml及びエトキシメチレンマロン酸ジエチルエステル108g(0.5モル)を、

- 15 -

0℃以下に冷却し、反応温度を0℃以下に保持しながら、メチルヒドラジン23g(0.5モル)を滴下した。滴下終了後、室温中で1時間攪拌し、次いで1時間還流した。次いで、この反応混合物に濃塩酸200mlを加えて2時間還流した。反応終了後、この反応装置の還流冷却器を水分分離装置と交換し、反応混合物にブタノールを加えた後、共沸脱水を行なった。脱水完了後、減圧下でブタノールを留去し、残渣をイソプロピルアルコールで再結晶し、標記目的化合物38g(0.038モル)を塩酸塩として得た。収率76%，融点135～147℃。

実施例2 4-(2,4-ジクロル-3-メチルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾールの合成

1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール塩酸塩13.5g(0.1モル)を、水酸化カリウム11.2g(0.2モル)の20%水溶液中に0℃にて溶解した後、クロロホルム50mlを加え2層とし、さらに、2,4-ジクロル-3-メチル

ベンゾイルクロライド22.4g(0.1モル)を滴下し、室温にて2時間反応させた。反応液からクロロホルム層を分液し、乾燥後、溶媒を減圧にて留去して得られた固体に、1,4-ジオキサン25ml、炭酸カリウム27.6g(0.2モル)を加え、100～120℃に加熱した。

反応中、1時間程度で固体が得られたのち、溶媒を留去し、さらに、イソプロピルアルコール30mlを加え、30分還流した。得られた粉末状固体を氷水中に注ぎ、溶解後、塩酸酸性となし、生成した固体を沪別乾燥後、95%エタノールより再結晶すると、目的物が20.2g得られた。(収率71%)

融点：131.0～135.0℃

¹H-NMR(CDCl₃, δ, ppm) : 2.50(3H, s), 3.66
(3H, s), 7.07～7.42(3H), 9.58
(1H, s)

実施例3 7-クロル-1-メチル-[1]ベンゾピラノ[2,3-0]ピラゾール-4-オンの合成
4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メ

- 17 -

- 18 -

テル - 5 - ヒドロキシピラゾール 2719 (0.01モル) を、N,N-ジメチルホルムアミド20mL中に溶解し、炭酸カリウム138g (0.01モル) を加え100~120°Cで5時間攪拌した。冷却後、反応混合物を氷水中に注ぎクロロホルムで抽出した。溶媒を乾燥、減圧にて留去して得られた固体をエタノールから再結晶すると、目的物が無色針状結晶として215g得られた。(収率9.2%)

融点：193~198°C

実施例4 4-(2-エトキシ-4-クロルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾールの合成

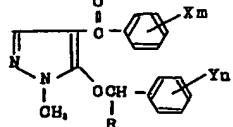
水酸化ナトリウム0.49 (0.01モル) の無水エタノール溶液20mLIC. 7-クロル-1-メチル-[1]ベンゾピラノ[2,3-c]ピラン-4-オン235g (0.01モル) を加え、3時間、加熱逐流した。冷却後、反応液に水を加え塩酸酸性としてクロロホルムで抽出した。溶媒を乾燥後、減圧にて留去すると目的物が

- 19 -

7.02~7.39 (8H)

次に実施例1~実施例5と同様の方法によって第1表に示す化合物を合成した。

式：



第 1 表

化合物番号	Xm	-CH ₂ -CH(R)-Xm	性状 融点 (°C) 屈折率	¹ H-NMR (δ , ppm, CDCl ₃)			その他
				>N-CH ₃	O-CH ₂	OH	
1	CN	-CH ₂ -	147~148	3.42	5.47		-
2	Cl	-CH ₂ -	$n_D^{20} = 1.6143$	3.49	5.53		-

2.1g 得られた。(収率75%)

¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm) : 1.55 (3H, t, $J=6$ Hz), 3.69 (3H, s), 4.28 (2H, q, $J=6$ Hz), 6.84~7.72 (4H, 12.18 (1H, s)

実施例5 4-(2,4-ジクロル-3-メチルベンゾイル)-1-メチル-5-ベンジルオキシピラゾールの合成 (化合物番号3)

4-(2,4-ジクロル-3-メチルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール143g (0.005モル) を、トリエチルアミン0.50g (0.005モル) を含むベンゼン20mLに溶解し、さらに、ベンジルブロマイド0.86g (0.005モル) を加え、2時間加熱還流した。反応物を冷却後、生成した塩を沪別し、ベンゼンを減圧にて留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液：ベンゼン)にて精製すると、目的物が1.67g 得られた。(収率89%)

$n_D^{20} = 1.6175$

¹H-NMR : 2.46 (3H, s), 3.45 (3H, s), 5.52 (2H, s) (CDCl₃, δ , ppm)

- 20 -

3		-CH ₂ -	$n_D^{20} = 1.6175$	3.45	5.52	2.46 (3H, s)
4		-CH ₂ -	$n_D^{20} = 1.6159$	3.42	5.54	2.41 (3H, s) 2.46 (3H, s)
5		-CH ₂ -	油状物	3.56	5.64	2.49 (3H, s)
6		-CH ₂ -	$n_D^{20} = 1.6001$	3.58	5.48	2.38 (3H, s)
7		-CH ₂ -	油状物	3.54	5.61	2.46 (3H, s)
8		-CH ₂ -	8.90~9.10	3.52	5.50	2.49 (3H, s)
9		-CH ₂ -	油状物	3.30	5.32	-
10		-CH ₂ -	油状物	3.52	5.32	3.89 (6H, s)

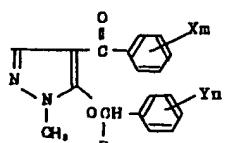
- 21 -

11	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	油状物	5.59	4.99	123 (3H, t, J = 7Hz) 434 (2H, q, J = 7Hz)
12	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	油状物	3.56	5.57	249 (3H, s) 655 (1H, t, J = 7Hz)
13	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	136~140	5.65	5.86	245 (3H, s)
14	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH=CH-	-	3.53	5.56	252 (3H, s)
15	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH=CH-	-	3.51	5.54	252 (3H, s)
16	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	油状物	3.41	173 (3H, d, J = 7Hz) 6.12 (1H, q, J = 7Hz)	246 (3H, s)
17	<chem>Oc1ccccc1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	油状物	3.45	5.52	-
18	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	OC(=O)C ₆ H ₄ -OC(=O)C ₆ H ₄ -	油状物	3.51	5.44	249 (3H, s) 380 (9H, s) 458 (2H, s)

次に前記の実施例に準じて、以下の化合物も容易に合成できる。これらを第2表に示す。

本発明化合物は、これらのみに限定されるものではない。

式：



で表わされる化合物

第2表

化合物 No.	<chem>Xm</chem>	<chem>Yn</chem>	化合物 No.	<chem>Xm</chem>	<chem>Yn</chem>
19	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	22	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl
20	<chem>Oc1ccccc1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	23	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -
21	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	24	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -

化合物 No.	<chem>Xm</chem>	<chem>Yn</chem>	化合物 No.	<chem>Xm</chem>	<chem>Yn</chem>
25	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	32	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl
26	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	33	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl
27	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	34	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -F
28	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	35	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -
29	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -F	36	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -
30	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	37	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Br
31	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	38	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl

化合物 No.	<chem>Xm</chem>	<chem>Yn</chem>	化合物 No.	<chem>Xm</chem>	<chem>Yn</chem>
39	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -F	46	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃
40	<chem>Oc1ccccc1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -F	47	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃
41	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	48	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl
42	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -OF ₂	49	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -F
43	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH=CH ₂	50	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -F
44	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH=CH ₂	51	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH
45	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	52	<chem>Oc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl

化合物 No.			化合物 No.		
53			60		
54			61		
55			62		
56			63		
57			64		
58			65		
59			66		

- 27 -

化合物 No.			化合物 No.		
67			74		
68			75		
69			76		
70			77		
71			78		
72			79		
73			80		

- 28 -

化合物 No.			化合物 No.		
81			86		
82			87		
83			88		
84			89		
85			90		

本発明化合物を除草剤として施用するにあたっては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ペントナイト、珪藻土等の固体担体あるいは水、アルコール類（メタノール、エタノ-

ル等）、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類（酢酸エチル等）、酰アミド類（ジメチルホルムアミド等）などの液体担体と混用して適用することができ、所望により乳化剤、分散剤、懸濁剤、浸透剤、展着剤、安定剤などを添加し、乳剤、水和剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。また、必要に応じて製剤または散布時に他の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、共力剤などと混合施用してもよい。

次に具体的に本発明化合物を用いる場合の製剤の配合例を示す。部は重量部を示す。但し、本発明の配合例は、これらのみに限定されるものではない。

配合例 1 粒 剂

本発明化合物 No. 1	5 部
ペントナイト	5.5 部
タルク	4.0 部

以上を均一に混合粉碎して後、少量の水を加えて、攪拌混合担和し、押出式造粒機で造粒し

乾燥して粒剤にする。

配合例2 水和剤

本発明化合物A4	50部
ジークライトA	46部
(カオリン系クレー：ジークライト工業商品名)		
ソルボール5039	2部
(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学工業商品名)		
カーブレックス(固結防止剤)	2部
(ホワイトカーボン：塩野義製薬商品名)		

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。使用に際しては上記水和剤を水で50～1000倍に希釈して、有効成分量が1ヘクタール(ha)当たり0.025～1.0kgの割合になるように散布する。なお、本発明化合物は、畑地、水田、果樹園などの農園芸以外に運動場、空地、駆除端など非農耕地における各種雑草の防除にも適用することができ、その施用薬量は適用場面、施用時期、施用方法、対象草種、栽培作物等により差異はあるが、一般には1ヘクタール(ha)当

り0.025～1.0kg程度の割合が適当である。

次に、本発明化合物の除草剤としての有用性を以下の試験例において具体的に説明する。

試験例1 滅水条件における除草効果試験(1)

10000アールのノイバウエルポット中に沖積土壌を入れたのち、水を入れて底と水深2cmの灌水条件とする。タイヌビエ、コナギ、アゼナ、キカシグサ、ホタルイのそれぞれの種子を、上記のポットに播種し、更にウリカクモ、ミズガヤツリ、クログワイの塊莖を植床した。翌日、その水面へ所定の薬量になるよう薬液滴下後3週間目に各種雑草に対する除草効果を、下記の判定基準に従い調査した。

結果は第3表に示す。

判定基準

5	殺草率90%以上(ほとんど完全枯死)
4	70～90%
3	40～70%
2	20～40%

- 51 -

- 52 -

1 … 殺草率 5～20%

0 … 5%以下(ほとんど効力なし)

但し、上記の殺草率は、薬剤処理区の地上部生草重および無処理区の地上部生草重を測定して下記の式により求めたものである。

$$\text{殺草率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{処理区の地上部生草重}}{\text{無処理区の地上部生草重}} \right) \times 100$$

第3表

本発明 化合物 A	有効成分 の処理量 (kg/ha)	一年生雑草				多年生雑草			
		タイ ヌ ビ エ	コ ナ ギ	ア セ ナ	キ カ シ グ サ	ホ タ ル イ	ウ リ カ ワ	ミ ズ ガ ヤ ツ リ	クロ グ ワ イ
1	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
2	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
3	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5

本発明 化合物 A	有効成分 の処理量 (kg/ha)	一年生雑草				多年生雑草			
		タ イ ヌ ビ エ	コ ナ ギ	ア セ ナ	キ カ シ グ サ	ホ タ ル イ	ウ リ カ ワ	ミ ズ ガ ヤ ツ リ	クロ グ ワ イ
4	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
5	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
7	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
8	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
10	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
12	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
13	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
14	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
16	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5

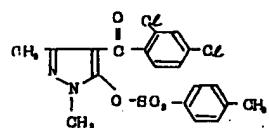
- 53 -

-519-

- 54 -

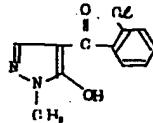
本発明 化合物 No	有効成分 の処理量 (kg/ha)	一年生雑草			多年生雑草				
		タイ ヌ ビ エ	コ ナ ギ	ア セ ギ	キ カ シ グ サ	ホ タ ル イ	ウ リ カ ワ	ミ ズ ガ ヤ ツ リ	クロ グ ワ イ
17	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.25	5	5	5	5	5	5	5	5
*化合物A (対照)	0.5	4	4	4	3	3	4	3	2
	0.25	3	3	3	2	2	2	2	1
*化合物B (対照)	0.5	3	3	3	3	2	4	1	0
	0.25	2	2	2	2	1	2	0	0
*化合物C (対照)	0.5	4	5	4	3	3	3	3	2
	0.25	3	3	3	2	2	2	2	1
*化合物D (対照)	0.5	4	4	4	5	3	4	4	3
	0.25	3	3	3	2	2	2	3	2
*化合物E (対照)	0.5	5	4	4	4	4	4	4	3
	0.25	3	4	4	4	3	4	3	3

* 化合物 A の構造式 :



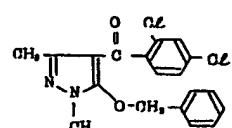
(特公昭54-56648号公報記載の化合物)

* 化合物 B の構造式 :



(特公昭54-56648号公報記載の化合物)

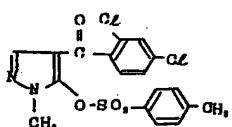
* 化合物 C の構造式 :



(実施例に準じて合成した比較化合物)

- 35 -

* 化合物 D の構造式 :



(実施例に準じて合成した比較化合物)

第3表から明らかな如く、本発明化合物は、1年生雑草とともに多年生雑草に対して強力な殺草力を有しているが、一方対照の化合物は、いずれも薬量が低下するにしたがって急激に殺草効力が低下している。

試験例2 淹水条件における除草効果試験(2)

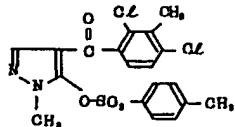
1/5000 ラールのワグネルポット中に沖積土壌を入れたのち、水を入れて混和し水深2cmの淹水条件とした。

前年度に多年生雑草多発水田から採取したミズガヤツリ塊莖、クログワイ塊莖を上記の淹水下条件のワグネルポットの土壌中に植えつけ更にホタルイ種子を散播した。雑草が萌芽した直後所定の薬量になるように薬剤希釈液を水面へメスピベットで滴下処理した。

薬液滴下後3週間目に各種雑草の生体重を測定し、殺草率%を算出した。但し、雑草の白化した部分は枯死部分として結果は第4表に示す。

$$\text{殺草率\%} = \left(1 - \frac{\text{処理区の地上部生体重}}{\text{無処理区の地上部生体重}} \right) \times 100$$

* 化合物 E の構造式 :



(実施例に準じて合成した比較化合物)

- 57 -

第 4 表

本発明化 合物番	有効成分の 処理量 (kg/ha)	ホタルイ	ミズガヤツリ	クログワイ
1	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
2	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
3	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
4	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
5	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
7	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
8	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
10	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
12	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
13	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100

- 39 -

第 4 表より明らかに如く、本発明化合物は水田の雑防除雜草であるホタルイ、ミズガヤツリおよびクログワイに対して低薬量においても強力な殺草力を示しているが对照薬剤では、低薬量になるにしたがって急激に殺草力が低下している。

試験例 3 潜水条件における稻の薬害試験

10000 アールのノイバウエルポットに沖積土壌をつめ、水を入れて混和し、水深 2 cm の潜水条件とした。

所定の薬害の薬剤希釈液を水面へ滴下して後、土壌表面 2 cm を再び混和攪拌した。2 日後、あらかじめ育苗箱中で生育させた 2.5 葉期の稻（品種：日本晴）を、上記のノイバウエルポットに 2 本ずつ、3ヶ所移植し、1ヶ月後に稻の生育状況を調査した。本発明化合物のそれぞれの処理量が 1 ヘクタール当たり 5 kg, 2.5 kg のそれぞれの試験区を行なった。

これらの試験区の結果は、無処理区と比べて草丈および莖数ともほとんど同じ生育状況であり

本発明化 合物番	有効成分の 処理量 (kg/ha)	ホタルイ	ミズガヤツリ	クログワイ
14	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
16	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
17	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
*化合物 A (对照)	0.5	65	58	25
0.25	28	25	10	
*化合物 B (对照)	0.5	48	38	8
0.25	23	12	0	
*化合物 C (对照)	0.5	56	53	15
0.25	23	25	5	
*化合物 D (对照)	0.5	70	80	60
0.25	35	55	32	

* 化合物 A, * 化合物 B, * 化合物 C および * 化合物 D は試験例 1 と同じ対照化合物である。

- 40 -

稻に対してクロロシス（白化）も全く認められず、葉害がないことを確認した。

第 5 表にこの結果を示す。

第 5 表

本発明化合物番	有効成分の処理量 (kg/ha)	葉害
1	2.5	0
	1.25	0
2	2.5	0
	1.25	0
3	2.5	0
	1.25	0
4	2.5	0
	1.25	0
5	2.5	0
	1.25	0
7	2.5	0
	1.25	0
8	2.5	0
	1.25	0

1 … 作物に対する薬害はほとんど認められない
0 … " " 薬害は認められず

*化合物Dおよび化合物Eは、試験例1と同じ対照化合物である。

第6表より明らかに如く、本発明化合物は高濃度においても水稻に対する薬害がないが、比較化合物Dでは、その薬害の発現が著しい。

10	2.5 1.25	0 0
12	2.5 1.25	0 0
13	2.5 1.25	0 0
14	2.5 1.25	0 0
16	2.5 1.25	0 0
17	2.5 1.25	0 0
*化合物D	2.5 1.25	5 3
*化合物E	2.5 1.25	4 3

特許出願人 日産化学工業株式会社

判定基準：

- 5 … 作物はほとんど完全枯死
- 4 … " 对する薬害が顕著
- 3 … " " 薬害が認められる
- 2 … " " 薬害が若干認められる

- 43 -

- 44 元 -

第1頁の続き

②発明者 松永政司

東京都千代田区神田錦町3丁目
7番地1 日産化学工業株式会社
内

手 続 補 正 書(自発)

昭和58年9月3日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

昭和57年特許願第229164号

2 発明の名称

ピラゾール誘導体、その製造方法および
該誘導体を含有する選択性除草剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 (〒101) 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

名称 日産化学工業株式会社

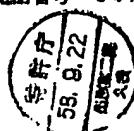
代表者 草野操

(連絡先電話番号 0474-65-1111)



4 補正命令の日付

自発補正



(1)

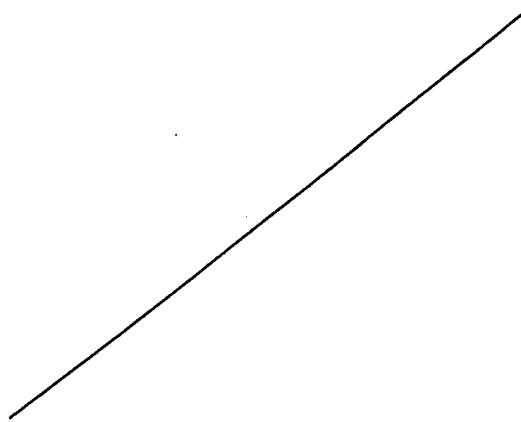
5. 補正の対象

[1] 明細書の特許請求の範囲の欄
 [2] 明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

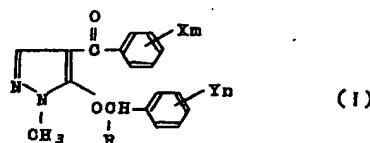
[1] 明細書の特許請求の範囲の欄
 別紙のとおり

[2] 明細書の発明の詳細な説明の欄
 (1) 明細書第9頁第11行目に記載の「または
 CP_n基」を削除する。



(別紙)

『(1) 一般式(I)』:

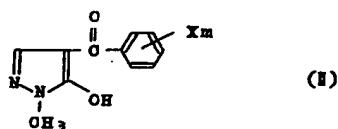


(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子、低級アルキル基、ニトロ基、フェニル基、低級アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、nは1～3の整数を示す。nが2または3の場合にはXは同一または相異なってもよい。Yはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級ハロアルコキシ基または低級ハロアルキル基を表し、nは0～3の整数を示す。nが2または3の場合にはYは同一または相異なってもよい。)

で表されるピラゾール誘導体。

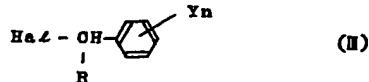
(2)

(2) 次式(II):



で表される化合物と。

一般式(II):

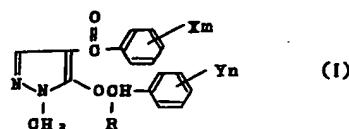


(式中、HaZはハロゲン原子を表し、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子、低級アルキル基、ニトロ基、フェニル基、低級アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、nは1～3の整数を示す。nが2または3の場合にはXは同一または相異なってもよい。)

Xはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級ハロアルコキシ基、または低級ハ

ロアルキル基を表し、nは0～3の整数を示す。nが2または3の場合にはYは同一または相異なってもよい。)

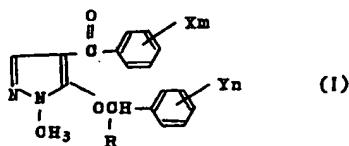
で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式(I):



(式中、R、X、Y、nは前記と同じ意味を表す。)

で表されるピラゾール誘導体の製造方法。

『(2) 一般式(I)』:



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子、低級アルキル基、ニトロ基、フェニル基、低級アルコキシ基

またはトリフルオロメチル基を表し， \square は
1～3の整数を示す。 \square が2または3の場合
は χ は同一または相異なってもよい。

Υ はハログン原子，低級アルキル基，低級
アルケニル基，低級アルコキシ基，ニトロ
基，低級ハロアルコキシ基または低級ハロ
アルキル基を表し， \square は0～3の整数を示
す。 \square が2または3の場合は Υ は同一また
は相異なってもよい。)

で表されるピラゾール誘導体の1種または2
種以上を有効成分として含有することを特徴
とする選択性除草剤。』

